
Hochfunktionelle, hochverzweigte Polyharnstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft gezielt aufgebaute hochfunktionelle hochverzweigte Polyharnstoffe auf Basis von Carbonaten und Polyaminen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffe können u.a. als Haftvermittler, Thixotropiermittel oder als Bausteine zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, Gießelastomeren oder Schaumstoffen verwendet werden.

Polyharnstoffe werden üblicherweise durch Umsetzung von Isocyanaten mit Wasser oder von Isocyanaten mit Aminen erhalten. Die Reaktionen sind stark exotherm und es werden Produkte erhalten, die uneinheitlich sind und einen hohen Vernetzungsgrad aufweisen. Aus diesem Grund sind Polyharnstoffe in der Regel unlöslich in bekannten organischen Lösemiteln. Siehe dazu auch Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Band 7, Polyurethane, Hanser-Verlag 1993.

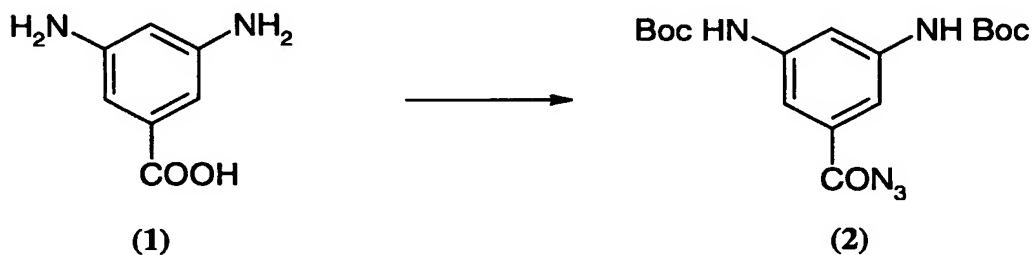
Definiert aufgebaute, Harnstoffgruppen enthaltende hochfunktionelle Polymere sind bekannt.

WO 98/52995 beschreibt dendrimere, hochverzweigte Polyurethanpolyole, die sich unter Verwendung von Isocyanaten mit einer primären und einer tertiären NCO-Gruppe und Di-alkanolaminen durch einen schalenförmigen (generationsweisen) Aufbau herstellen lassen. Bei der Synthese entstehen Harnstoff-Urethane mit einem deutlichen Übergewicht an Urethangruppen im Molekül (Verhältnis Harnstoffgruppen zu Urethangruppen 1 : 2).

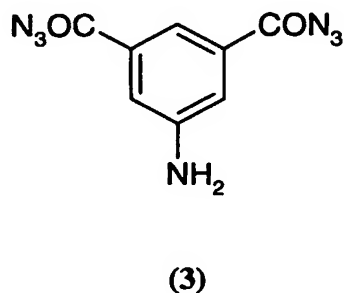
EP-A-1 026 185 beschreibt die Herstellung von hochverzweigten Polyurethanpolyolen, die ohne Anwendung von Schutzgruppentechniken durch gezielten Aufbau mittels AB₂- und AB₃-Strukturen unter Ausnutzung von intramolekularen Reaktivitätsunterschieden bei den Reaktionspartnern hergestellt werden. Die Reaktion wird durch Zugabe eines der beiden Reaktionspartner im Überschuss abgebrochen. Auch hier werden Aminoalkohole eingesetzt, bei den verknüpfenden Gruppen sind ebenfalls Urethangruppen dominierend (Verhältnis Harnstoffgruppen zu Urethangruppen 1:2 oder 1:3).

DE-A-100 30 869 beschreibt die Herstellung von mehrfach funktionellen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, wobei als Isocyanat-reaktive Komponenten Aminoalkohole wie auch Di- und Triamine als Harnstoffbildner genannt sind. Diese Amine werden jedoch in Verbindung mit Alkoholen eingesetzt, da die alleinige Umsetzung von Diisocyanat mit Di- oder Triamin allein wegen der Exothermie der Reaktion nur schwer beherrschbar ist.

Hochfunktionelle hyperververzweigte Polyharnstoffe werden beschrieben von A. Kumar und E.W. Meijer, Chem. Commun. 1629 (1998) und von den gleichen Autoren in Polym. Prep. 39, (2), 619 (1998). Die dort beschriebenen Produkte werden hergestellt aus 3,5-Diaminobenzoesäure (1), die in mehreren Reaktionsschritten in das Amin-blockierte Carbonsäureazid (2) überführt wird. Anschließend werden die Schutzgruppen abgespalten und wird unter Erhitzen aus dem 3,5-Diaminobenzoylazid unter Eliminierung von Stickstoff ein Polyharnstoff gebildet. Die Produkte werden in den genannten Publikationen als extrem schwerlöslich beschrieben.



A. V. Ambade und A. Kumar, J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. 39, 1295 – 1304 (2001) beschreiben hochfunktionelle hochverzweigte Polyharnstoffe, die analog aus 3,5-Diaminobenzoylazid bzw. aus 5-Aminoisophthaloylazid (3) hergestellt werden.



Die erhaltenen Produkte werden von den Autoren ebenfalls als unlöslich in allen gängigen Lösemitteln beschrieben.

Die Azid-Route ist aufgrund folgender Überlegungen auch aus technischer Sicht unattraktiv:

5

- die mehrstufige Synthese unter Anwendung von Schutzgruppentechniken verursacht hohe Produktionskosten;

10

- es lassen sich aufgrund der Azid-Reaktivität nur aromatische Harnstoff-Produkte herstellen;

- der Umgang mit aromatischen Carbonsäureaziden bzw. aromatischen Aminen im großen Maßstab ist aus sicherheitstechnischen Gründen bedenklich.

15

Hochfunktionelle hyperverzweigte aliphatische Polyharnstoffe lassen sich auch gemäß WO 98/50453 oder nach S. Rannard und N. Davis, Polym. Mat. Sci. Eng. 84, 2 (2001) herstellen. Nach dem dort beschriebenen Verfahren werden Triamine mit drei primären oder zwei primären und einer sekundären Aminfunktion, z.B. Trisaminoethylamin oder Dipropylentriamin, mit Carbonyldiimidazol als Phosgen-analoge Verbindung umgesetzt. Es entstehen

20

zunächst Imidazolide, die dann intermolekular zu den Polyharnstoffen weiterreagieren. Der Nachteil dieser Synthese ist zum einen der vergleichsweise hohen Preis für Carbonyldiimidazol, zum anderen die Tatsache, dass die resultierenden Produkte immer terminale Imidazolid-Gruppen enthalten, die labil sind und über einen Hydrolyseschritt in Harnstoffgruppen umgewandelt werden müssen.

25

Die US 2002/0161113 A1 beschreibt die Herstellung hyperverzweigter Polyharnstoffe durch Umsetzung von Polyaminen mit Polyisocyanaten. Die Edukte werden bei einer Temperatur von -78°C zusammengegeben. Dieses Verfahren ist für eine Herstellung der Produkte im großtechnischen Maßstab sehr aufwendig.

30

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, aliphatische und aromatische hochfunktionelle hochverzweigte Polyharnstoffe bereitzustellen, deren Strukturen sich leicht an die Erfordernisse der Anwendung anpassen lassen und die aufgrund ihres definierten Aufbaus vorteilhafte Eigenschaften, wie hohe Funktionalität, hohe Reaktivität und gute Löslichkeit aufweisen, sowie ein einfach durchzuführendes Verfahren zur Herstellung der hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffe.

35

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffen, bei dem ein oder mehrere Carbonate mit einem oder mehreren Aminen mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen umgesetzt werden, wobei mindestens ein Amin mindestens drei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind auch die so hergestellten Polyharnstoffe selbst.

Geeignete Carbonate sind aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatisch-aromatische Carbonate, bevorzugt sind aliphatische Carbonate wie Dialkylcarbonate mit C₁-C₁₂-Alkylresten. Beispiele sind Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat. Besonders bevorzugte Carbonate sind Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dibutylcarbonat und Diisobutylcarbonat.

Carbonate können beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Alkohole oder Phenole mit Phosgen hergestellt werden. Weiterhin können sie durch oxidative Carbonylierung der entsprechenden Alkohole oder Phenole mit CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Methoden zur Herstellung von Carbonaten sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH beschrieben.

Erfindungsgemäß werden die Carbonate mit einem oder mehreren Aminen mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen umgesetzt, wobei mindestens ein Amin mindesten drei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist. Amine mit zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen bewirken eine Kettenverlängerung innerhalb der Polyharnstoffe, während Amine mit drei oder mehr primären oder sekundären Aminogruppen ursächlich für die Verzweigungen in den erhaltenen hochfunktionellen, hochverzweigten Polyharnstoffen sind.

Geeignete Amine mit zwei gegenüber einer Carbonat- oder Carbamatgruppe reaktiven, primären oder sekundären Aminogruppen sind beispielsweise Ethylendiamin, N-Alkylethylendiamin, Propylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propylendiamin, N-Alkylpropylendiamin, Butylendiamin, N-Alkylbutylendiamin, Pentandiamin, Hexamethylendiamin, N-Alkylhexamethylendiamin, Heptandiamin, Octandiamin, Nonandiamin, De-

candiamin, Dodecandiamin, Hexadecandiamin, Toluylendiamin, Xylylendiamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodicyclohexylmethan, Phenylendiamin, Cyclohexylendiamin, Bis(aminomethyl)cyclohexan, Diaminodiphenylsulfon, Isophorondiamin, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentamethylendiamin, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiamin, 2-Aminopropylcyclohexylamin, 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin, 1,4-Diamino-4-methylpentan, Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (sogenannte Jeffamine) oder Amin-terminierte Polytetramethylenglykole.

Bevorzugt weisen die Amine zwei primäre Aminogruppen auf, wie zum Beispiel Ethylendiamin, Propylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, Butylendiamin, Pentandiamin, Hexamethylendiamin, Heptandiamin, Octandiamin, Nonandiamin, Decandiamin, Dodecandiamin, Hexadecandiamin, Toluylendiamin, Xylylendiamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodicyclohexylmethan, Phenylendiamin, Cyclohexylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Isophorondiamin, Bis(aminomethyl)cyclohexan, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentamethylendiamin, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiamin, 2-Aminopropylcyclohexylamin, 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin, 1,4-Diamino-4-methylpentan, Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (sogenannte Jeffamine) oder Amin-terminierte Polytetramethylenglykole.

Besonders bevorzugt sind Butylendiamin, Pentandiamin, Hexamethylendiamin, Toluylendiamin, Xylylendiamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodicyclohexylmethan, Phenylendiamin, Cyclohexylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Isophorondiamin, Bis(aminomethyl)cyclohexan, Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (sogenannte Jeffamine) oder Amin-terminierte Polytetramethylenglykole.

Geeignete Amine mit drei oder mehr gegenüber einer Carbonat- oder Carbamatgruppe reaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen sind beispielsweise Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminohexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Aminomethyl-1,8-octamethylendiamin, Trisaminononan, Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminobutyl)amin, Bis(aminopentyl)amin, Bis(aminohexyl)amin, N-(2-Aminoethyl)propandiamin, Melamin, oligomere Diaminodiphenylmethane, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)butandiamin, N,N,N',N'-Tetra(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetra(3-aminopropyl)butylendiamin, drei- oder höherfunktionelle Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (sogenannte Jeffamine), drei- oder höherfunktionelle Polyethylenimine oder drei- oder höherfunktionelle Polypropylenimine.

Bevorzugte Amine mit drei oder mehr reaktiven primären und/oder sekundären Aminogruppen sind Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminohexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Aminomethyl-1,8-octamethyldiamin, Trisaminononan, Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminobutyl)amin, Bis(aminopentyl)amin, Bis(aminohexyl)amin, N-(2-Aminoethyl)propandiamin, Melamin oder drei- oder höherfunktionelle Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (sogenannte Jeffamine).

Besonders bevorzugt sind Amine mit drei oder mehr primären Aminogruppen, wie Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminohexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Aminomethyl-1,8-octamethyldiamin, Trisaminononan oder drei- oder höherfunktionelle Amin-terminierte Polyoxyalkylenpolyole (sogenannte Jeffamine).

Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Amine eingesetzt werden.

Im Allgemeinen werden sowohl Amine mit zwei primären oder sekundären Aminogruppen neben Aminen mit drei oder mehr primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt. Derartige Amingemische lassen sich auch durch die mittlere Aminfunktionalität charakterisieren, wobei nicht reaktive tertiäre Aminogruppen außer Betracht bleiben. So weist beispielsweise ein äquimolares Gemisch aus einem Diamin und einem Triamin eine mittlere Funktionalität von 2,5 auf. Bevorzugt werden erfindungsgemäß solche Amingemische umgesetzt, bei denen die mittlere Aminfunktionalität von 2,1 bis 10, insbesondere von 2,1 bis 5 beträgt.

Die Reaktion des Carbonats mit dem Di- oder Polyamin zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoff erfolgt unter Eliminierung des in dem Carbonat gebundenen Alkohols oder Phenols. Reagiert ein Molekül Carbonat mit zwei Aminogruppen, so werden zwei Moleküle Alkohol oder Phenol eliminiert und eine Harnstoffgruppe gebildet. Reagiert ein Molekül Carbonat mit nur einer Aminogruppe, so wird unter Eliminierung eines Moleküls Alkohol oder Phenol eine Carbamatgruppe gebildet.

Die Umsetzung des Carbonats oder der Carbonate mit dem Amin oder den Aminen kann in einem Lösungsmittel erfolgen. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel eingesetzt werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt wird in organischen Lösungsmitteln, wie Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha gearbeitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Umsetzung in Substanz, also ohne inertes Lösungsmittel durchgeführt. Der bei der Reaktion zwischen Amin und Carbonat bzw. Carbamat freiwerdende Alkohol bzw. das freiwerdende Phenol können destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, abgetrennt und so aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Dadurch wird auch die Umsetzung beschleunigt.

Zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Amin und Carbonat bzw. Carbamat können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind im allgemeinen Verbindungen, die die Carbamat- oder Harnstoffbildung katalysieren, zum Beispiel Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate, Alkali- oder Erdalkalicarbonate, tertiäre Amine, Ammoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink-, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen. Beispielsweise können Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Cäsiumhydroxid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Cäsiumcarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, Titantetrabutylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt werden.

Die Zugabe des Katalysators erfolgt im Allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm, bezogen auf die Menge des eingesetztenamins.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffe sind nach der Umsetzung, also ohne weitere Modifikation, entweder mit Amino- oder mit Carbamatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in polaren Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

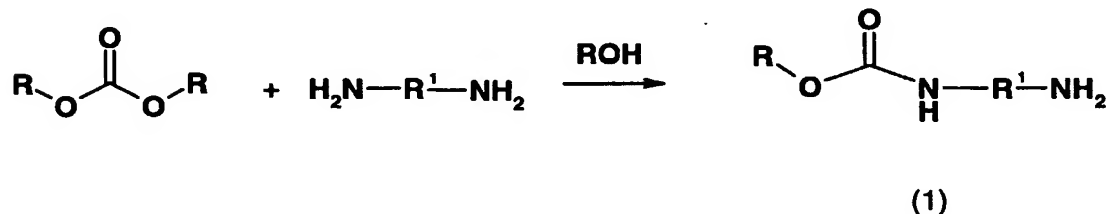
Unter einem hochfunktionellen Polyharnstoff im Sinne der Erfindung wird ein Produkt verstanden, das Harnstoffgruppen sowie mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, insbesondere mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Die Anzahl der funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit einer sehr hohen Anzahl von funktionellen Gruppen unerwünschte Eigenschaften, beispielsweise eine hohe Viskosität oder eine schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polyharnstoffe der vorliegenden Erfindung weisen im Allgemeinen nicht mehr als 200 funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 funktionelle Gruppen auf. Unter funktionellen

Gruppen sind hier primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen oder Carbamatgruppen zu verstehen. Daneben kann der hochfunktionelle hochverzweigte Polyharnstoff weitere funktionelle Gruppen aufweisen, die nicht am Aufbau des hochverzweigten Polymers teilnehmen (siehe unten). Diese weiteren funktionellen Gruppen können durch Di- oder Polyamine eingeführt werden, welche neben primären und sekundären Aminogruppen noch weitere funktionelle Gruppen aufweisen.

Nachstehend wird der prinzipielle Aufbau der erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffe näher erläutert.

Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polyharnstoffe kann das Verhältnis von Aminen mit mindestens zwei mit Carbonat- oder Carbamatgruppen reaktiven Aminogruppen zu dem Dicarbonat so eingestellt werden, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weiteren Kondensationsprodukt (A) genannt) im Mittel entweder eine Carbamatgruppe und mehr als eine mit der Carbamatgruppe reaktive Aminogruppe oder aber eine mit Carbamatgruppen reaktive Aminogruppe und mehr als eine Carbamatgruppe enthält. Als einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (A) aus einem Dicarbonat und einem Di- oder Polyamin ergeben sich dabei die Anordnungen XY_n oder X_nY , wobei n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. X bezeichnet eine Carbamatgruppe, Y eine mit dieser reaktive Aminogruppe. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe vorliegt, wird im weiteren Text als „fokale Gruppe“ bezeichnet.

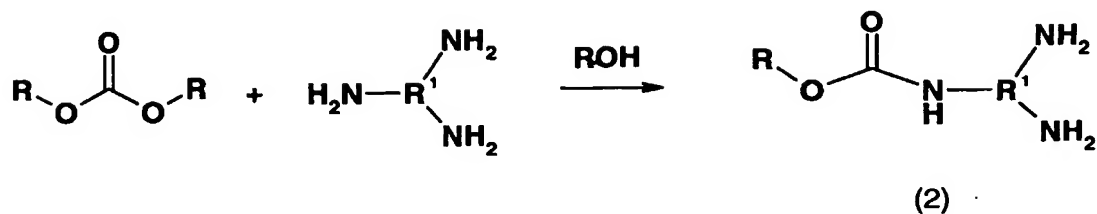
Beträgt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (A) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Amin das Molverhältnis 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.



Dabei können R und R' beliebige aliphatische, aromatische oder araliphatische Reste sein.

Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (A) aus einem Dicarbonat und einem dreiwertigen Amin bei einem Molverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs

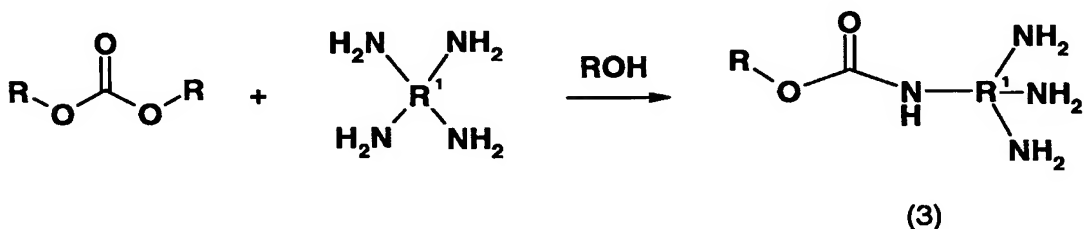
XY₂, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbamatgruppe.



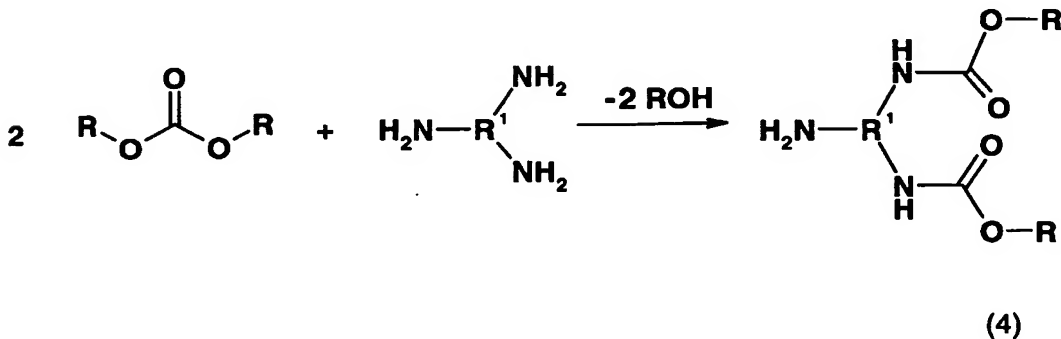
5

Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (A) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Amin ebenfalls mit dem Molverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₃, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier ebenfalls eine Carbamatgruppe.

10



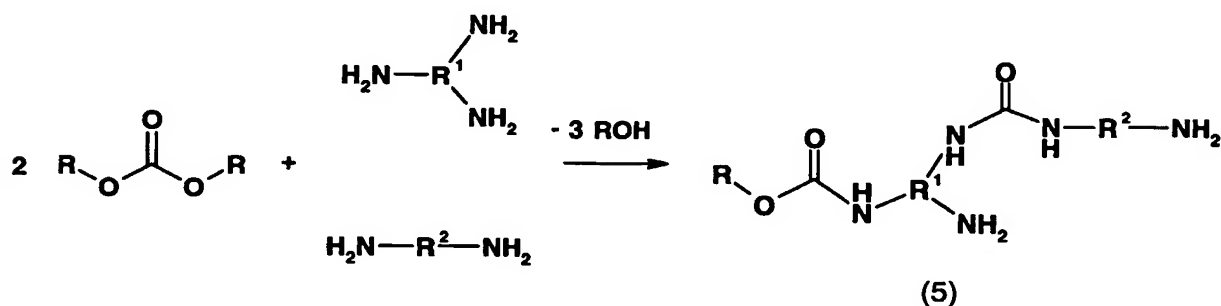
- 15 Wird ein Carbonat mit einem Triamin umgesetzt und beträgt das Molverhältnis Carbonat zu Triamin 2 : 1, so resultiert im Mittel ein einfachstes Kondensationsprodukt (A) des Typs X₂Y, welches durch die allgemeine Formel 4 veranschaulicht wird. Fokale Gruppe ist hier eine Aminogruppe.



20

Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Carbonat oder ein Diamin gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , fokale Gruppe ist ein Carbamat.

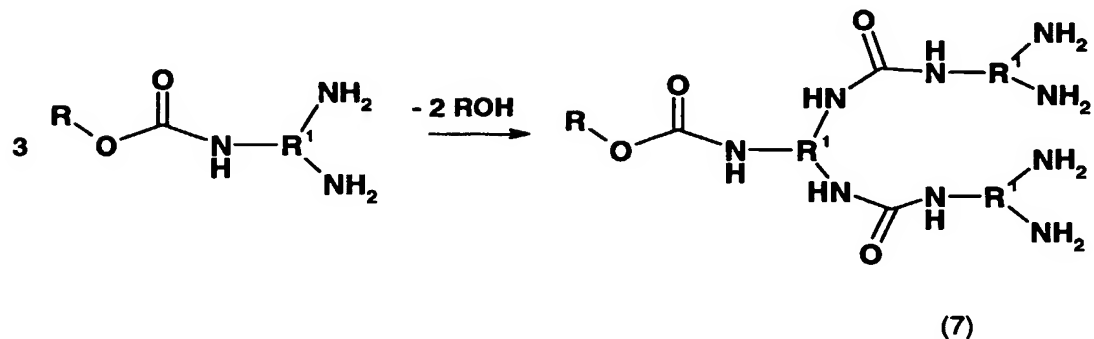
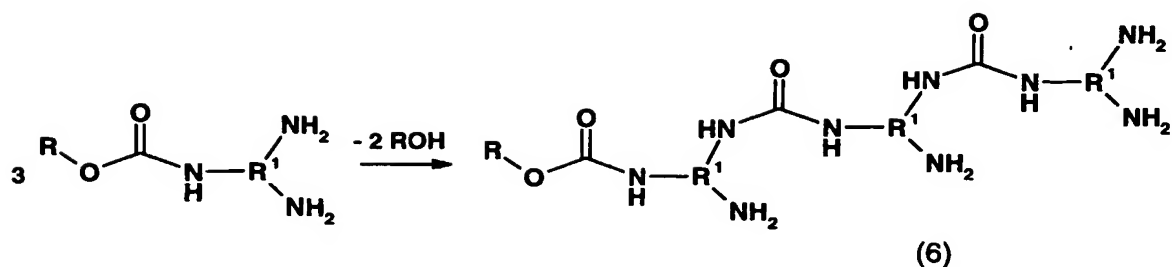
5



Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (A) reagieren intermolekular unter Bildung von hochfunktionellen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (A) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis 160°C in Substanz oder in Lösung.

Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (A) ist es möglich, dass aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) entweder eine Carbamatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei mit Carbonat- oder Carbamatgruppen reaktive Amine oder aber eine mit Carbonat- oder Carbamatgruppen reaktives Amin als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbamatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (A) und dem Polykondensationsgrad.

Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (A) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.



- 5 In den Formel 2 - 7 können R und R¹ beliebige aliphatische, aromatische oder araliphatische Reste sein.

10 Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (A) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.

15 In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (A) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschtem Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbamatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einem Amin als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyurethan, ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, ein Aldehyd, Keton
20 oder ein mit Amin reaktives Säurederivat zugegeben werden.

25 Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen. Die Kon-

densationsprodukte (A) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen, hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffe erfolgt im Allgemeinen in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 3 mbar bis 3 bar, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.
- 10 Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polyharnstoffe weitere funktionelle Gruppen enthalten. Die Funktionalisierung kann dabei während der Umsetzung des Carbonats mit dem oder den Aminen, also während der den Molekulargewichtsaufbau bewirkenden Polykondensationsreaktion, oder aber nach Beendigung der Polykondensationsreaktion durch nachträgliche Funktionalisierung der erhaltenen Polyharnstoffe erfolgen.

- 20 Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Amino- oder Carbamatgruppen weitere funktionelle Gruppen aufweisen, so erhält man einen Polyharnstoff mit statistisch verteilten weiteren, das heißt von den Carbamat- oder Aminogruppen verschiedenen funktionellen Gruppen.

- 25 Beispielsweise können vor oder während der Polykondensation Komponenten zugegeben werden, die neben Aminogruppen oder Carbamatgruppen Hydroxylgruppen, Mercaptogruppen, tertiäre Amingruppen, Ethergruppen, Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkyl-
- 30 reste aufweisen.

- Hydroxylgruppen aufweisende Komponenten, die zur Funktionalisierung zugesetzt werden können, umfassen beispielsweise Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, Butanolamin, 2-Amino-1-butanol, 2-(Butylamino)ethanol, 2-
- 35 (Cyclohexylamino)ethanol, 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxypiperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipro-

panolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan oder Tris(hydroxyethyl)aminomethan.

5 Mercaptogruppen enthaltende Komponenten, die zur Funktionalisierung zugesetzt werden können, umfassen beispielsweise Cysteamin. Mit tertiären Aminogruppen lassen sich die hochverzweigten Polyharnstoffe zum Beispiel durch Mitverwendung von N-Methyldiethylentriamin oder N,N-Dimethylethylendiamin funktionalisieren. Mit Ethergruppen lassen sich die hochverzweigten Polyharnstoffe durch Mitverwendung von Amin-

10 terminierten Polyetherolen (sogenannten Jeffaminen) funktionalisieren. Mit Säuregruppen lassen sich die hochverzweigten Polyharnstoffe zum Beispiel durch Mitverwendung von Aminocarbonsäuren, Aminosulfonsäuren oder Aminophosphonsäuren funktionalisieren. Mit Silizium enthaltenden Gruppen lassen sich die hochverzweigten Polyharnstoffe durch Mit-

15 verwendung von Hexamethyldisilazan funktionalisieren. Mit langkettigen Alkylresten lassen sich die hochverzweigten Polyharnstoffe durch Mitverwendung von Alkylaminen oder Alkylisocyanaten mit langkettigen Alkylresten funktionalisieren.

Weiterhin lassen sich die Polyharnstoffe auch durch Einsatz geringer Mengen an Monomeren funktionalisieren, die von Aminogruppen oder Carbamatgruppen verschiedene funktionelle Gruppen aufweisen. Genannt seien hier beispielsweise di-, tri- oder höherfunktionelle

20 Alkohole, die über Carbonat- oder Carbamatfunktionen in den Polyharnstoff eingebaut werden können. So lassen sich zum Beispiel hydrophobe Eigenschaften durch Zusatz langkettiger Alkandiole erzielen, während Polyethylenoxiddiole oder -triole hydrophile Eigenschaften im Polyharnstoff erzeugen.

25 Die genannten, von Amin-, Carbonat- oder Carbamatgruppen verschiedenen funktionellen Gruppen, die vor oder während der Polykondensation eingeführt werden, werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 80 mol.-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 50 mol.-%, bezogen auf die Summe der Amino-, Carbamat- und Carbonatgruppen, eingeführt.

30 Eine nachträgliche Funktionalisierung von Aminogruppen enthaltenden hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffen kann zum Beispiel erreicht werden durch Zugabe von Säuregruppen, Isocyanatgruppen, Ketogruppen oder Aldehydgruppen enthaltenden Molekülen oder von aktivierte Doppelbindungen, zum Beispiel acrylische Doppelbindungen, enthaltenden Molekülen. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polyharnstoffe

35 durch Umsetzung mit Acrylsäure oder Maleinsäure und deren Derivaten mit gegebenenfalls anschließender Hydrolyse erhalten.

Weiterhin können Aminogruppen enthaltende hochfunktionelle Polyharnstoffe durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polyharnstoff-Polyole überführt werden.

- 5 Durch Salzbildung mit Protonensäuren oder durch Quaternisierung der Aminofunktionen mit Alkylierungsreagenzien, wie Methylhalogeniden oder Dialkylsulfaten, können die hochfunktionellen, hochverzweigten Polyharnstoffe wasserlöslich oder wasserdispersierbar eingestellt werden.
- 10 Um eine Hydrophobierung zu erreichen, können Amin-terminierten hochfunktionelle hochverzweigte Polyharnstoffe mit gesättigten oder ungesättigten langkettigen Carbonsäuren, deren gegenüber Amin-Gruppen reaktiven Derivaten oder auch mit aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten umgesetzt werden.
- Mit Carbamatgruppen terminierte Polyharnstoffe können durch Umsetzung mit langkettigen
- 15 Alkylaminen oder langkettigen aliphatischen Monoalkoholen hydrophobiert werden.

- Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu dem Kondensationsprodukt (A) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (A) oder (P) zu Polyharnstoffen mit weiteren funktionellen
- 20 Gruppen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffe als Haftvermittler und Thixotropiermittel und als Komponenten zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmas-
- 25 sen, Gießelastomeren und Schaumstoffen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

- 30 Beispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

- Das Amin bzw. die Aminmischung, Dialkylcarbonat und Katalysator (ppm bezogen auf
- 35 Masse Amin) wurden gemeinsam gemäß Tabelle 1 in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer, vorgelegt und die Mischung auf 145°C erwärmt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Re-

aktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Monoalkohols auf etwa 125 - 135°C. Nach 3 h Reaktionsdauer unter Rückfluss wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden Kühler getauscht, der Monoalkohol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 155°C erhöht. Nach Beendigung der Alkoholentwicklung wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend per Gelpermeationschromatographie mit einem Refraktometer als Detektor analysiert. Als mobile Phase wurde Hexafluorisopropanol verwendet, als Standard zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt.

10 Tabelle 1: Einsatzstoffe und analytische Daten

Beispiel Nr.	Amin	Carbonat	Molverhältnis Amin : Carbonat	Katalysator (ppm)	Molmasse (Mn)	Molmasse (Mw)
1	TAEA	DEC	1:1	DBTL (1000)	5400	16600
2	DETA	DMC	1:1	DBTL (1000)	1700	2200
3	TAEA	DEC	1:2	DBTL (1400)	2400	3600
4	TAEA	DMC	1:1	K ₂ CO ₃ (1400)	1600	2400
5	TAEA / DAPMA Molar 1:1	DEC	1:1	DBTL (1200)	6500	22800
6	DETA/ HDA Molar 1:1	DEC	1:1	DBTL (1200)	1200	1700
7	TAEA/ IPDA Molar 1:1	DEC	1:1	K ₂ CO ₃ (1200)	1600	2400
8	TAEA/ HDA Molar 1:1	DEC	1:1	K ₂ CO ₃ (1200)	1900	2800

TAEA: Tris(aminoethyl)amin

DETA: Diethylentriamin

DAPMA: Di(aminopropyl)methylamin

HDA: Hexamethyldiamin

IPDA: Isophorondiamin

DEC: Diethylcarbonat

5 DMC: Dimethylcarbonat

DBTL: Dibutylzinndilaurat

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffen, bei dem ein oder mehrere Carbonate mit einem oder mehreren Aminen mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen umgesetzt werden, wobei mindestens ein Amin mindestens drei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Amine mit zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen umgesetzt werden, wobei diese ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, N-Alkylethylendiamin, Propylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, N-Alkylpropylendiamin, Butylendiamin, N-Alkylbutylendiamin, Pentandiamin, Hexamethylendiamin, N-Alkylhexamethylendiamin, Heptandiamin, Octandiamin, Nonandiamin, Decandiamin, Dodecandiamin, Hexadecandiamin, Toluyldiamin, Xylyldiamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodicyclohexylmethan, Phenylendiamin, Cyclohexylendiamin, Bis(aminomethyl)cyclohexan, Diaminodiphenylsulfon, Isophorondiamin, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentamethylendiamin, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiamin, 2-Aminopropylcyclohexylamin, 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin, 1,4-Diamino-4-methylpentan, Amin-terminierten Polyoxyalkylenpolyolen (sogenannte Jeffaminen) oder Amin-terminierten Polytetramethylenglykolen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Amin mit mindestens drei primären und/oder sekundären Aminogruppen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminobutyl)amin, Tris(aminoethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminohexyl)amin, Trisaminohexan, 4-Amino-methyl-1,8-octamethylendiamin, Trisaminononan, N-(2-Aminoethyl)propandiamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)butandiamin, N,N,N',N'-Tetra(3-aminopropyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetra(3-aminopropyl)butandiamin, Melamin, oligomere Diaminodiphenylmethane, drei- oder höherfunktionellen Amin-terminierten Polyoxyalkylenpolyolen, drei- oder höherfunktionellen Polyethylenimininen oder drei- oder höherfunktionellen Polypropylenimininen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat und Didodecylcarbonat.
5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Amin oder ein Amingemisch mit einer mittleren Amin-Funktionalität von 2,1 bis 10 umgesetzt wird.
10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des oder der Carbonate mit dem oder den Aminen in einem Lösungsmittel erfolgt.
15
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Solventnaphtha.
20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels erfolgt.
9. Hochfunktionelle hochverzweigte Polyharnstoffe, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
25
10. Verwendung der hochfunktionellen hochverzweigten Polyharnstoffe nach Anspruch 9 als Haftvermittler und Thixotropiermittel und als Komponenten zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, Gießelastomeren und Schaumstoffen.
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/012468

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G71/02 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/161113 A1 (DVORNIC PETAR R ET AL) 31 October 2002 (2002-10-31) cited in the application	9,10
A	claim 1 example 1	1-8
X	A. V. AMBADE, A. KUMAR: "An Efficient Route for the Synthesis of Hyperbranched Polymers and Dendritic Building Blocks Based on Urea Linkages" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A, POLYMER CHEMISTRY, vol. 39, 2001, pages 1295-1304, XP002320167 cited in the application	9,10
A	page 1299; figure 1 ----- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2005

Date of mailing of the international search report

23/03/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte 1st Application No
PCT/EP2004/012468

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 596 866 A (JACKSON, JR. ET AL) 24 June 1986 (1986-06-24) column 1, line 64 - line 68 example 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012468

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002161113	A1	31-10-2002	US 2003069370 A1	10-04-2003
US 4596866	A	24-06-1986	NONE	

Best AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Aktenzeichen
PCT/EP2004/012468

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G71/02 C08G83/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/161113 A1 (DVORNIC PETAR R ET AL) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) in der Anmeldung erwähnt	9, 10
A	Anspruch 1 Beispiel 1	1-8
X	A. V. AMBADE, A. KUMAR: "An Efficient Route for the Synthesis of Hyperbranched Polymers and Dendritic Building Blocks Based on Urea Linkages" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A, POLYMER CHEMISTRY, Bd. 39, 2001, Seiten 1295-1304, XP002320167 in der Anmeldung erwähnt	9, 10
A	Seite 1299; Abbildung 1 ----- -/--	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. März 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/03/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Öhm, M

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. nales Aktenzeichen
PLI/EP2004/012468

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 596 866 A (JACKSON, JR. ET AL) 24. Juni 1986 (1986-06-24) Spalte 1, Zeile 64 - Zeile 68 Beispiel 1</p> <p>-----</p>	1-10

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012468

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002161113	A1	31-10-2002	US 2003069370 A1	10-04-2003
US 4596866	A	24-06-1986	KEINE	

BEST AVAILABLE COPY